

REPUBLIK ÖSTERREICH



GEBRAUCHSMUSTERURKUNDE

Gemäß dem Gebrauchsmustergesetz 1994 ist
für die in der angefügten Gebrauchsmusterschrift
beschriebene Erfindung
ein Gebrauchsmuster unter der

Registernummer 2207

registriert worden.

Wien, den 25. Juni 1998

Österreichisches Patentamt
Gebrauchsmusterregister

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to an official of the Austrian Patent Office.



Die Jahresgebühren werden bei jährlicher Zahlung jeweils am letzten Tag des Monats März fällig

(19)



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 002 207 U1

(12)

GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 155/98

(51) Int.Cl.⁶ : D01F 2/02
D01F 1/06, C08J 3/20

(22) Anmeldetag: 12. 3.1998

(42) Beginn der Schutzdauer: 15. 5.1998

(45) Ausgabetag: 25. 6.1998

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern, aus Lösungen der Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid durch Herstellen der Lösung aus einer Cellulosesuspension im wäßrigen tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung durch ein Formgebungswerkzeug, Führen der geformten Lösung über einen Luftspalt in ein Fällbad und Auswaschen und Trocknen des gebildeten Formkörpers. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung und/oder der Cellulosesuspension ein Farbmittel und/oder eine Farbmittelvorstufe zugegeben wird, welches Farbmittel bzw. welche Farbmittelvorstufe in der Celluloselösung zu mehr als 95 Gew.%, bezogen auf ursprünglich eingesetztes Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufe, unlöslich ist.

AT 002 207 U1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern, aus Lösungen von Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid.

Synthesefasern wie Polyamid und Polyester sowie Viskosefasern werden heute routinemäßig spinnmassengefärbt. Zur Spinnfärbung werden hier ausschließlich Pigmente eingesetzt, die meist in Form von Granulatmarken oder Teigwaren in den Handel kommen. Im allgemeinen werden Pigmente in der Polymerschmelze oder -masse dispergiert.

Bei der Viskosespinnfärbung werden die Pigmentpräparationen entweder portionsweise (Kellerverfahren) oder zur Hauptviskoseleitung (Injektionsverfahren) zudosiert.

Die Vorteile einer Spinnfärbung sind unter anderem:

- große Chargen mit gleichem Farbton können erzielt werden
- Die Färbung weist hohe Naßechtheiten auf
- Der herkömmliche Färbeprozess entfällt, dadurch ergibt sich eine Energieeinsparung, Rohstoffeinsparung (Chemikalien, Wasser) und eine geringere Abwasserbelastung
- kein Farbstoffverlust
- Die Spleißproblematik beim Färben (Streifigkeit) entfällt
- Homogene Farbstoffverteilung in der Faser, gleichmäßige Durchfärbungen
- Bei einer Spinndosierung sind schnelle Farbtonwechsel möglich

Es ist bekannt, cellulosische Fasern nach dem sogenannten Aminoxidverfahren herzustellen. Dabei wird aus einer Cellulosesuspension in einem wäßrigen tertiären Aminoxid (vorzugsweise N-methyl-morpholin-N-oxid - NMMO) durch Abdampfen von überschüssigem Wasser eine Lösung von Cellulose gebildet, welche durch eine Spinn Düse extrudiert wird. Die gebildeten Filamente werden über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt, gewaschen und

getrocknet. Solcherart hergestellte Fasern werden auch „lösungsmittelgesponnene“ Fasern bzw. „Lyocell-Fasern“ genannt.

Es hat sich gezeigt, daß die Verwirklichung einer Spinnfärbung im Aminoxidverfahren verschiedene Probleme mit sich führt:

Aufgrund der Kreislaufführung im Lyocellprozeß kann es zur Anreicherung von Pigmenten, Farbstoffen und Additiven (z. B. aus Pigmentpräparationen) kommen.

Auch aufgrund der thermischen Instabilität der Lösung der Cellulose in NMMO ergibt sich eine sehr enge Farbmittelauswahl. Zu berücksichtigen sind ferner auftretende Spinnprobleme durch ungelöste Pigmentteilchen.

Die WO 94/20653 beschreibt die Herstellung von mattierte Regeneratfasern durch Zugabe von Hohlkörpern aus Acrylatpolymeren oder Styrol-Acrylat-Copolymeren.

Gemäß der WO 96/27638 werden zum Mattieren, Pigmentieren von cellulosischen Fäden, Filmen und Membranen Zusammensetzungen eingesetzt, die aus festen Teilchen bestehen, welche in eine Matrix aus Cellulose, NMMO, Wasser und evtl. anderen Zusätzen eingebettet sind und gegenüber dieser Matrix inert sind. Beschrieben wird dabei auch die Verwendung von anorganischen oder organischen Pigmenten zur Pigmentierung von Cellulosefäden.

Die DE 195 19 024 beschreibt ein Verfahren zur Spinnfärbung von Regeneratcellulosefasern, indem man einer Viskosemasse, Alkalicellulose oder einer Celluloselösung eine Formulierung aus kationisiertem Polysaccharid und einem anionischen Farbstoff zusetzt und verspinnt. Allgemein wird in diesem Dokument auch der Einsatz dieses Verfahrens bei Lösungen der Cellulose in einem Aminoxid beschrieben. Gemäß der Ansicht der Verfasser dieses Dokumentes ist die Verwendung eines kationisierten Polysaccharides notwendig, um ein Auswaschen des inkorporierten Farbstoffes aus einer Cellulose regeneratfaser zu verhindern.

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, verbesserte nach dem Aminoxidverfahren hergestellte gefärbte cellulosische Formkörper, insbesondere Fasern, zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der Lösung der Cellulose im tertiären Aminoxid und/oder der Cellulosesuspension im tertiären Aminoxid ein Farbmittel und/oder eine Farbmittelvorstufe zugegeben wird, welches Farbmittel bzw. welche Farbmittelvorstufe in der Celluloselösung zu mehr als 95 Gew.%, bezogen auf ursprünglich eingesetztes Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufe, unlöslich ist.

Beim Aminoxidverfahren hat sich überraschenderweise gezeigt, daß im Gegensatz zur Viskosespinnfärbung neben den herkömmlichen Pigmenten für eine Spinnfärbung auch Direkt-, Reaktiv-, Küpen- oder Schwefelfarbstoffe sowie Entwicklungsfarbstoffe eingesetzt werden können, soweit die eingesetzten Farbmittel in der Lösung der Cellulose im tertiären Aminoxid im wesentlichen unlöslich sind. Bevorzugt sind Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufen, die in der Celluloselösung zu mehr als 97 Gew.% und noch bevorzugter zu mehr als 99 Gew.% unlöslich sind.

Dabei ist das Erzielen guter Resultate offenbar nicht vom gleichzeitigen Vorhandensein eines kationischen Polysaccharides in der Lösung, wie z.B. in der DE-A 195 19 024 beschrieben, abhängig.

Die Menge der eingesetzten Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufen wird so gewählt, daß im resultierenden Formkörper der Gehalt an Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufe bezogen auf Cellulose 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.% beträgt.

Der Vorteil einer Spinnfärbung von Lyocellfasern liegt darin, daß die Problematik der Streifigfärbung aufgrund der Fibrillierneigung der Fasern bei mechanischer Belastung umgangen wird. Bei der Spinnfärbung lassen sich durch Mischen weniger Ausgangsfarbstoffe alle Farbtöne einstellen. Der Färbeprozess ist unabhängig von den üblichen Färbeparametern wie Temperatur, Färbedauer, Substantivität, Reaktivität, Diffusionsverhalten etc. Auf diese Weise können große Fasermengen mit konstanter Farbtiefe und gleichmäßiger Anfärbung über den Faserquerschnitt produziert werden.

Die eingesetzten Farbstoffe haben keinen negativen Einfluß auf die Lösungsqualität (Note), die Spinnbarkeit und auf die Faserdaten.

Zu beachten ist, daß metallhaltige Farbstoffe aufgrund der thermischen Zersetzlichkeit der Celluloselösung nicht zur Suspension vor der Lösungsherstellung zugegeben werden sollten. Sofern das eingesetzte Farbstoff jedoch, wie erfindungsgemäß gefordert, in der Celluloselösung im wesentlichen unlöslich ist, ist eine Zugabe des Farbstoffes zur Lösung möglich.

Die Zugabe des Farbstoffes oder der Vorstufe eines Farbstoffes kann in Pulver- bzw. Granulatform oder als Flüssigmarke (Teigware) oder in Form eines Masterbatches (Cellulose/Farbstoff) zur NMMO/Cellulose-Suspensionsherstellung bzw. zur Lösungsherstellung erfolgen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man der Cellulosesuspension bzw. der Celluloselösung einen Küpen- oder einen Schwefelfarbstoff in der oxidierten Form zugibt.

Damit ist es auf einfache Weise möglich, lösungsmittelgesponnene Fasern, die mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen spinngefärbt sind, in einer einzigen Stufe herzustellen, da die Zugabe des Farbstoffes bereits in der oxidierten und somit farbgebenden Form erfolgen kann. Dies ist z.B. bei der Herstellung von Viskosefasern nicht möglich, da die Viskose ein reduzierendes Medium ist und daher die oxidierte Form des Farbstoffes in diesem Medium nicht stabil ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffvorstufe eines Entwicklungsfarbstoffes zugegeben wird.

Es ist bekannt, Fasern mit einer Farbstoffvorstufe zu behandeln und die so behandelte Fasern durch ein Bad zu führen, welches eine Komponente enthält, die z.B. durch eine Kupplungsreaktion mit der Farbstoffvorstufe den fertigen Farbstoff bilden kann. Auf diese

Weise ist es bei Auswahl einiger weniger Farbstoffvorstufen (z.B. Naphtol-Komponenten) möglich, durch Variation der Diazokomponente verschiedenste Farbtöne auf der Faser hervorzurufen.

Einen allgemeinen Überblick über die Chemie der Entwicklungsfarbstoffe gibt ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A3, Seiten 303 ff.

Es hat sich nun gezeigt, daß es möglich ist, Farbstoffvorstufen, z.B. Naphtol-Komponenten, der Cellulosesuspension bzw. der Celluloselösung zuzugeben. Der resultierende Formkörper enthält die Naphtolkomponente und kann nunmehr auf bekannte Weise mit einer Lösung, welche die gewünschte Diazoniumverbindung enthält, fertiggefärbt werden.

Dieser Färbeschritt kann unmittelbar nach dem Auswaschen der Faser durchgeführt werden. Eine Farbstoffvorstufe, etwa eine Naphthol-Komponente (z. B. 2-Hydroxy-3-naphthoesäureanilid) wird zur Suspensions- oder Lösungsherstellung gegeben. Die Farbstoffentwicklung (Kupplung) auf der niemals getrockneten Faser erfolgt in einem Nachbehandlungsschritt unmittelbar nach dem Auswaschprozeß. Zur Farbstoffentwicklung werden die mit einer Naphtol AS-Komponente grundierten Spinnfäden bzw. Stapelfasern durch eine Lösung geführt, die ein Färbecchtsalz bzw. eine Diazoniumsalzlösung einer Färbebase enthält. Damit wird durch die Auswahlmöglichkeit unter verschiedenen Färbecchtsalzen, bei gleicher Grundierung, ein sehr schneller Nuancenwechsel ermöglicht.

Es ist aber auch möglich, die Faser vor der Farbstoffentwicklung auszuliefern. Die Faser enthält dann die Farbstoffvorstufe und kann in jeglicher weiteren Stufe der Verarbeitung, z.B. zu einem Gewebe, nach den jeweiligen Anforderungen des Kunden fertiggefärbt werden.

Es ist somit möglich, unter Auswahl weniger Farbstoffvorstufen (z.B. Naphtol-Komponenten) lösungsmittelgesponnene Fasern zur Verfügung zu stellen, welche die Farbstoffvorstufe enthalten und unter Auswahl verschiedenster Diazoniumkomponenten in einem breiten Färbespektrum von den jeweiligen Kunden zum gewünschten gefärbten Produkt

weiterbehandelt werden können. Der Kunde erspart sich dabei die erste Stufe (Aufbringen der Naphtol-Komponente) des normalerweise zweistufigen Entwicklungsfärbeverfahrens.

Als weitere Farbmittel kommen organische Pigmente sowie Pigmentpräparationen wie z.B. Azopigmente, Carbonylpigmente wie z.B. Anthrachinone, Quinacridone, sowie Polymethine, Schwefelfarbstoffe und Phthalocyanine in Frage. Besonders geeignet zeigen sich Anthrachinonfarbstoffe.

Beispiele:

Allgemeine Durchführung:

Die Pigmente oder Farbstoffe wurden in einem NMMO/Wasser-Gemisch suspendiert bzw. gelöst, anschließend wurde die Cellulose zugegeben. Die Suspension wurde durch Abdampfen von überschüssigem Wasser auf bekannte Weise zu einer spinnbaren Masse verarbeitet. Es wurden 1-3 % Farbstoff bezogen auf Cellulose eingesetzt.

Zur Bestimmung des auswaschbaren Farbstoffanteils wurden auf bekannte Weise jeweils 1 g Fasern in ein bestimmtes Fällbadvolumen (450 ml) gesponnen, auf eine Galette aufgewickelt (0,6 m/min) und dabei gleichzeitig ausgewaschen (150 ml). Die Spinnndauer betrug jeweils 33 Minuten. Anschließend wurden die Fäden 15 min in einem Nachbehandlungsbad (200 ml) bei Raumtemperatur ausgewaschen. Der ausgewaschene Farbstoffanteil kann dann durch VIS-spektroskopische Untersuchung der Fäll- und Waschbäder bestimmt werden und ist ein Maß für die Löslichkeit des Farbstoffes in der Celluloselösung.

Die Celluloselösungen setzten sich wie folgt zusammen (Angaben in Gew.%):

15 % Cellulose

76 % NMMO

9 % H₂O

0,1 % Propylgallat (GPE) als Stabilisator

0,15-0,45 % (1-3% auf Cellulose bezogen) Farbstoff

Die Lösung wurde bei einer Temperatur von 115°C durch eine Düse mit einem Lochdurchmesser von 100 µm über einen Luftspalt von 30 mm Länge in ein wäßriges Fällbad extrudiert und mittels einer Galette abgezogen.

Mittels dieses Verfahrens wurden spinngefärbte lösungsmittelgesponnene Cellulosefasern unter Verwendung zahlreicher Farbstoffe und Pigmente hergestellt. Tabelle 1 listet die untersuchten Farbmittel sowie deren Löslichkeit in der Celluloselösung auf (die Prozentangaben beziehen sich auf die Menge an zugegebenem Farbstoff bezogen auf Cellulose):

Tabelle 1

Farbmittel	Farbstoffklasse	Löslichkeit
Supramin Rot GW 1%	Säurefarbstoff	löslich
Supramin Rot GW 3%	Säurefarbstoff	löslich
Naphtol AS 1%	Entwicklungsfarbstoff	unlöslich
Solophenyl Rot 2B 3%	Direktfarbstoff	löslich
Drimaren Brillantrot K-BL 3%	Reaktivfarbstoff	löslich
Cibacron Rot C-2G 3%	Reaktivfarbstoff	löslich
Cassulfon Rot 2G 3%	Schwefelfarbstoff	unlöslich
Indigo 3%	Küpenfarbstoff	unlöslich
Indanthren Blau DB 3%	Küpenfarbstoff	unlöslich
Sandospers Rot E-BN 1%	Azo-Pigment	löslich
Sandorin Yellow 6GL	Isoindolinone-Pigment	löslich
Sandorin Orange 6RL	Heterocycl. Ni-Komplex-Pigment	löslich
Sandorin Red BN	Azo Cond. -Pigment	unlöslich
Sandorin Magenta BLTE	Quinacridone-Pigment	unlöslich
Bordeaux Sandorin 2RL	Thioindigo-Pigment	unlöslich
Sandorin Violet BLP	Dioxazine-Pigment	unlöslich
Sandorin Blue RL	Indanthrene-Pigment	unlöslich

Sandorin Blue RL 21	Indanthrene-Pigment	unlöslich
Sandorin Blue BLNF	mod. stab. α -Phthalocyanine-Pigment	unlöslich
Sandorin Blue 2GLS20	β -Phthalocyanine-Pigment	unlöslich
Sandorin Green 3GLS Typ FP	Phthalocyanine Cl/Cu-Pigment	teilweise löslich
Graphtol Echtgelb RP	Monoazo Ca-Salz-Pigment	löslich
Graphtol Echterorange 5 GL	Monoazo Mn-Komplex-Pigment	löslich
Graphtol Orange 3RT	Monoazo-Pigment	teilweise löslich
Graphtol Feuerrot 3 RL	Monoazo Sr-Salz	teilweise löslich
Graphtol Echterot 2GLD	Monoazo	löslich
Graphtol Schwarz	Carbon Black	unlöslich
Graphtol Black EB	Anilin Black	unlöslich

Die angegebenen Handelsnamen der Farbmittel sind zum Teil geschützte Warenzeichen.

NMMO-Löslichkeit verschiedener Farbmittel:

Zur Überprüfung der NMMO-Löslichkeit unterschiedlicher Pigmentklassen wurde eine Mischung aus 3,8 g NMMO-Monohydrat, 0,45 g H_2O und 15 mg Pigment in einem Reagenzglas zwei Stunden auf 100 °C erhitzt.

Es zeigte sich, daß kleine Pigmentmoleküle z. B. Gelb-, Orange- oder bestimmte Rotpigmente unter den gegebenen Bedingungen in NMMO löslich sind. Beim Abkühlen der Lösung fallen die Pigmentteilchen größtenteils wieder aus. Die Löslichkeit kleiner Pigmentmoleküle hat zur Folge, daß ein erheblicher Pigmentanteil während des Spinnprozesses ins Fällbad gelangen kann.

Bei den in NMMO löslichen Pigmenten handelt es sich in erster Linie um Azopigmente und hierbei meist um Farblacke, also sulfo- oder carboxylgruppenhaltige Metallkomplexe (Ni^{++} , Mn^{++} , Sr^{++} , Ca^{++}).

Problemlos können dagegen größere Azopigmentmoleküle, hauptsächlich Blau- aber auch Rottöne, eingesponnen werden. Sie sind in NMMO unlöslich und werden im Fällungsbad nicht aus der Faser ausgewaschen.

Als ebenfalls unlöslich erwiesen sich anthrachinoide (Indanthren) und indigoide (Indigo, Thioindigo) Küpenfarbstoffe. Oxidierte Küpenfarbstoffe (z.B. Indigo, Indanthren) lösen sich nicht in der Celluloselösung. In einer Celluloselösung, welcher Indigo zugegeben wurde, sind unter dem Mikroskop feine Pigmentteilchen von ca. 10 µm Größe zu erkennen.

Als weiters unlöslich erwiesen sich Dioxazine, Quinacridone und blaue Phthalocyanine.

In den meisten Fällen konnte durch die Zugabe von Pigmenten kein nennenswerter Einfluß auf die Spinnbarkeit, Faserdaten und die Naßscheuerwerte der Fasern festgestellt werden.

Einspinnen der Farbstoffvorstufe eines Entwicklungsfarbstoffes:

1 % Naphtol AS® (auf Cellulose bezogen) wurden in dem NMMO/Wasser-Gemisch suspendiert. Beim anschließenden Kneten mit Zellstoff verteilte sich das Naphtol AS® homogen. Die Spinnmasse wurde in ein Fällbad gesponnen und anschließend durch eine Diazoniumsalzlösung (Färbeehtsalzlösung) geführt. Hierbei bildet sich in der Faser der wasserunlösliche Entwicklungsfarbstoff. Die kurze Verweilzeit im Entwicklungsbad reicht aus, um die Faser einzufärben. Geringe Mengen an Naphtol AS® werden im Entwicklungsbad ausgewaschen und bilden dort unlösliche Farbstoffteilchen. Hier bietet sich die Möglichkeit an, weniger wasserlösliche Naphtole als Grundierungsmittel einzusetzen und somit die Bildung eines Bodensatzes aus wasserunlöslichem Entwicklungsfarbstoff zu verhindern. Der Vorteil der Entwicklungsfarbstoffe liegt darin, daß mit einer Grundierung allein durch die Wahl der Färbeehtsalze in der Nachbehandlung mehrere Farbtöne erzielt werden können. Damit wird durch einfaches Austauschen des Färbeehtsalzes in der Nachbehandlung ein schneller Farbtonwechsel ermöglicht.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Kleine Pigmentmoleküle (meist Gelb-, Orange- und teilweise Rotpigmente) können sich unter den Bedingungen der Spinnmassenherstellung in NMMO lösen und somit ins Fällbad gelangen.
- Relativ gut löslich sind auch Azo-Metallkomplex-Pigmente - Ni, Mn, Sr, Ca-Salze von sulfo- bzw. carboxylgruppenhaltigen Azopigmenten.
- Küpenfarbstoffe in der oxidierten Form (z.B. Indanthren, Indigo, Thioindigo), Dioxazine, Quinacridone und blaue Phthalocyanine zeigten sich NMMO-unlöslich.
- Die Lösungsqualität der Celluloselösung wird durch den Pigmentzusatz nicht verschlechtert.
- Die Spinnsicherheit wird in den meisten Fällen nicht beeinträchtigt.
- Die Faserdaten bleiben meist erhalten.
- Farbstoffausbeuten und Farbeigenschaften können durch Einstellung der Bedingungen im Luftspalt beeinflußt werden.
- Kupferhaltige Metallkomplexpigmente z. B. Cu-Phthalocyanine (hohe Echtheiten, Farbstärken und Brillianz) setzen die Thermostabilität der Celluloselösung herab, wenn sie der Cellulosesuspension vor der Herstellung der Celluloselösung zugegeben werden.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, insbesondere Fasern, aus Lösungen der Cellulose in einem wäßrigen tertiären Aminoxid durch Herstellen der Lösung aus einer Cellulosesuspension im wäßrigen tertiären Aminoxid, Extrudieren der Lösung durch ein Formgebungswerkzeug, Führen der geformten Lösung über einen Luftspalt in ein Fällbad und Auswaschen und Trocknen des gebildeten Formkörpers, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung und/oder der Cellulosesuspension ein Farbmittel und/oder eine Farbmittelvorstufe zugegeben wird, welches Farbmittel bzw. welche Farbmittelvorstufe in der Celluloselösung zu mehr als 95 Gew.%, bezogen auf ursprünglich eingesetztes Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufe, unlöslich ist.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbmittel bzw. die Farbmittelvorstufe in der Celluloselösung zu mehr als 99 Gew.%, bezogen auf ursprünglich eingesetztes Farbmittel bzw. Farbmittelvorstufe, unlöslich ist.
- 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Küpen- oder Schwefelfarbstoff in oxidierte Form zugegeben wird.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Anthrachinonfarbstoff zugegeben wird.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbstoffvorstufe eines Entwicklungsfarbstoffes zugegeben wird.
- 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der die Farbstoffvorstufe des Entwicklungsfarbstoffes enthaltende Formkörper nach dem Auswaschen durch ein Bad geführt wird, in welchem der Farbstoff entwickelt wird.
- 7) Spinngefärbte lösungsmittelgesponnene cellulosische Faser, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

- 8) Lösungsmittelgesponnene cellulosische Faser, dadurch gekennzeichnet, daß die Faser die Farbstoffvorstufe eines Entwicklungsfarbstoffes enthält.



Beilage zu GM 155/98,

Ihr Zeichen: LZ 288

Klassifikation des Antragsgegenstandes gemäß IPC⁶ : D01F 2/02, 1/06, C08J 3/20

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): D01F, C08J

Konsultierte Online-Datenbank: WPI

Die nachstehend genannten Druckschriften können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 - 14 Uhr) unentgeltlich eingesehen werden. Bei der von der Hochschülerschaft TU Wien Wirtschaftsbetriebe GmbH im Patentamt betriebenen Kopierstelle können schriftlich (auch per Fax. Nr. 0222 / 533 05 54) oder telefonisch (Tel. Nr. 0222 / 534 24 - 153) Kopien der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Anfrage gibt das Patentamt Teilrechtsfähigkeit (TRF) gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentdokumenten allfällige veröffentlichte „Patentfamilien“ (denselben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt. Diesbezügliche Auskünfte erhalten Sie unter der Telefonnummer 0222 / 534 24 - 132.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur (soweit erforderlich))	Betreffend Anspruch
A	US 4 416 698 A (MCCORSLEY) 22. November 1983 (22.11.83), Ansprüche.	1
A	EP 0 692 194 A1 (VISKASE CORPORATIN) 17. Jänner 1996 (17.01.96), Ansprüche.	1
A	US 3 752 646 A (BLACKWELL) 14. August 1973 (14.08.73), Ansprüche.	1, 4, 7

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente (dient in Anlehnung an die Kategorien bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur **raschen Einordnung** des ermittelten Stands der Technik, stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar):

„A“ Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

„Y“ Veröffentlichung von Bedeutung; die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für den Fachmann naheliegend** ist.

„X“ Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**; die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) angesehen werden.

„P“ zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (**älteres Recht**)

„&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben **Patentfamilie** ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan;
RU = Russische Föderation; SU = ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA);
WO = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes

~~Erläuterungen und sonstige Anmerkungen zur ermittelten Literatur siehe Rückseite:~~

Datum der Beendigung der Recherche: 23. März 1998 Bearbeiter/in: Weigerstorfer